

(19)世界知的所有権機関
国際事務局

(43)国際公開日

2002年7月18日 (18.07.2002)

PCT

(10)国際公開番号

WO 02/055619 A1

(51)国際特許分類: C09D 11/00, B41M 5/00, B41J 2/01

(72)発明者;および

(21)国際出願番号:

PCT/JP02/00176

(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 小柳 崇 (OY-ANAGI,Takashi) [JP/JP]; 〒392-8502 長野県 谷汲市 大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社 内 Nagano (JP). 竹本 清彦 (TAKEMOTO,Kiyohiko) [JP/JP]; 〒392-8502 長野県 谷汲市 大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内 Nagano (JP). 杉田 行生 (SUGITA,Yukio) [JP/JP]; 〒226-0022 神奈川県 横浜市 緑区青砥町450番地 ザ・インクテック株式会社内 Kanagawa (JP).

(22)国際出願日:

2002年1月15日 (15.01.2002)

(25)国際出願の言語:

日本語

(26)国際公開の言語:

日本語

(30)優先権データ:

特願2001-6313 2001年1月15日 (15.01.2001) JP

(74)代理人: 森田 憲一 (MORITA,Kenichi); 〒173-0004 東京都板橋区板橋二丁目67番8号板橋中央ビル5階 Tokyo (JP).

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): セイコーエプソン株式会社 (SEIKO EPSON CORPORATION) [JP/JP]; 〒163-0811 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号 Tokyo (JP). ザ・インクテック株式会社 (THE INCITEC INC.) [JP/JP]; 〒226-0022 神奈川県横浜市緑区青砥町450番地 Kanagawa (JP).

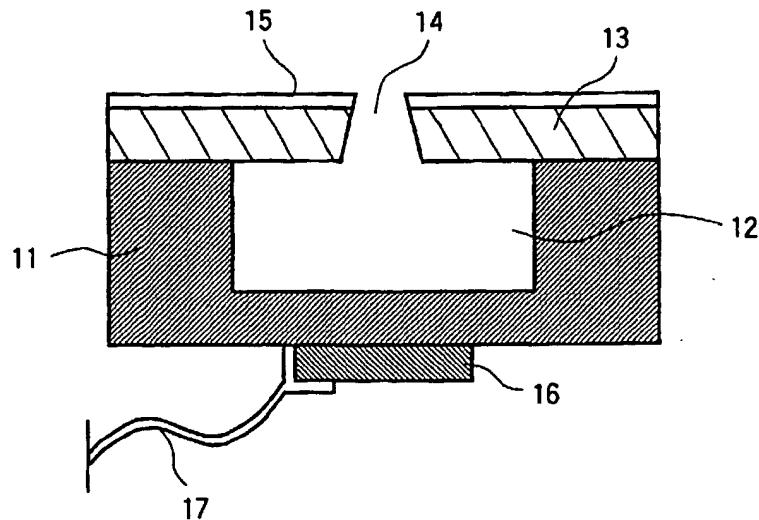
(81)指定国(国内): CN, JP, US.

(84)指定国(広域): ヨーロッパ特許(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

[統葉有]

(54)Title: OILY INK COMPOSITION FOR INK-JET RECORDING, AND INK-JET RECORDING METHOD

(54)発明の名称: インクジェット記録用油性インク組成物、及びインクジェット記録方法



(57) Abstract: An oily ink composition for ink-jet recording, characterized in that it comprises a mixture of a diethylene glycol compound being a liquid at an ordinary temperature and under atmospheric pressure with a dipropylene glycol compound being a liquid at an ordinary temperature and under atmospheric pressure as an organic solvent, wherein the diethylene glycol compound and the dipropylene glycol compound are mixed in a mixing ratio in the range of 20:80 to 80:20; and a method of ink-jet recording using the oily ink composition. The oily ink composition for ink-jet recording can provide a high quality image which has high gloss, is excellent in water resistance and friction resistance and is free from oozing or bleeding.

[統葉有]

WO 02/055619 A1



添付公開書類:
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

有機溶媒として、常温常圧下で液体のジエチレングリコール化合物と常温常圧下で液体のジプロピレングリコール化合物との混合物を含み、前記ジエチレングリコール化合物と前記ジプロピレングリコール化合物との混合比が20:80~80:20の範囲であることを特徴とする、インクジェット記録用油性インク組成物、及び前記油性インク組成物を用いるインクジェット記録方法を記載する。前記インクジェット記録用油性インク組成物は、高光沢を有し、耐水性や耐擦性に優れ、滲みやブリードのない高品質の画像を提供することができる。

明 細 書

インクジェット記録用油性インク組成物、及びインクジェット記録方法

技術分野

本発明は、インクジェット記録用油性インク組成物、及び前記の油性インク組成物を用いるインクジェット記録方法に関する。

背景技術

インクジェット記録方式としては、静電誘引力を利用してインクを吐出させる方式（電界制御方式）、ピエゾ素子の駆動圧力を利用してインクを吐出させる方（ドロップ・オン・デマンド方式又は圧力パルス方式）、さらには高熱によって気泡を形成し、成長させることによって生じる圧力をを利用してインクを吐出させる方式（バブル又はサーマルジェット方式）等の各種インクジェット記録方式が知られており、これらの方により極めて高精度な画像を得ることができる。また、これらのインクジェット記録方式には主溶媒として水を用いる水性インクと、主溶媒として有機溶媒を用いる油性インクとが一般に用いられている。

水性インクを用いた印刷画像は、一般的に耐水性に劣り、耐水表面を有する記録媒体への印刷が困難であるのに対し、油性インクは耐水性に優れた印刷画像を提供することができると共に、耐水性表面を有する記録媒体や上質紙への印刷も容易になるなどの利点を有する。更に、色材に顔料を用いる油性インクは、耐光性にも優れている。

しかしながら、インクジェット記録装置においては、ヘッドの吐出ノズル表面を撥インク処理（撥水処理）することによってインク液滴による濡れを防止し、インク液滴の吐出性を向上させる技術が知られているが、従来の顔料油性インクは、こうした撥インク処理ヘッドにおいて濡れ広がり、吐出が不安定になったり、ヘッドを腐食させるという欠点があった。

また、従来の油性インクでは、有機溶媒として、一般に、トルエンやキシレン等の芳香族炭化水素、ヘキサンや灯油等の脂肪族炭化水素、メチルエチルケトン

等のケトン類、あるいは酢酸エチル等のエステル類等が使用されていた。これらの有機溶媒は、インク保存容器やプリンタなどの装置や部品に使用されているプラスチック（例えば、ポリスチレン又はABS樹脂等）を溶解したり、膨潤させるため、それらの強度を著しく低下させたり、接着部又は接合部の強度を低下させたりするために使用が困難であった。また、やむを得ず使用する場合には、装置の接液部を金属化又は耐溶剤化する必要があるためにコスト的にも不利であった。

例えば、特表平5—508883号公報（米国特許第5, 663, 217号明細書）には油性インクが記載されており、普通紙に対する印刷特性などが良好になるとしているが、実施例に具体的に記載されている油性インクは、トリプロピレンジリコールモノエチルエーテルを含有しているため、機インク処理を施したノズルプレートをもつヘッドでの長期に渡る吐出安定性を確保することが困難である。また、特開昭55—145771号公報にも油性インクが記載されており、サイズ度の高い記録紙（普通紙）への記録適性などが良好になるとされているが、粘度等の物性が適切ではないので、吐出安定性が得られないという欠点があった。なお、前記各公報記載の油性インクについては、本明細書の実施例の「印刷評価試験」に記載の「評価項目1」～「評価項目3」の評価が、いずれも良好ではない。

更に、従来の顔料油性インクでは、画像の光沢、耐水性、及び耐擦性の点や、滲み及びブリードの点で不充分であり、改良が望まれていた。

従って、本発明の課題は、前記の従来技術の欠点を解消し、高光沢を有し、耐水性や耐擦性に優れ、滲みやブリードのない高品質の画像を提供することのできるインクジェット記録用油性インク組成物を提供することにある。

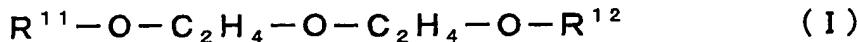
発明の開示

前記の課題は、本発明による、
有機溶媒として、常温常圧下で液体のジエチレングリコール化合物と常温常圧下で液体のジプロピレングリコール化合物との混合物を含み、前記ジエチレングリコール化合物と前記ジプロピレングリコール化合物との重量混合比が20：80

～80：20の範囲であることを特徴とする、インクジェット記録用油性インク組成物によって解決することができる。

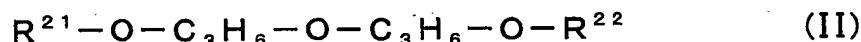
本発明の好ましい態様によれば、前記ジエチレングリコール化合物は、一般式

(I) :



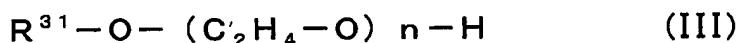
(式中、 R^{11} 及び R^{12} は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、又は $R^{13}CO$ 基であり、 R^{13} は炭素数1～4のアルキル基である)で表されるジエチレングリコール化合物であり、より好ましくは、ジエチレングリコールジエチルエーテルである。

また、本発明の別の好ましい態様によれば、前記ジプロピレングリコール化合物は、一般式 (II) :



(式中、 R^{21} 及び R^{22} は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、又は $R^{23}CO$ 基であり、 R^{23} は炭素数1～4のアルキル基である)で表されるジプロピレングリコール化合物であり、より好ましくは、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルである。

本発明の更に別の好ましい態様の油性インク組成物は、更に、常温常圧下で液体であり、一般式 (III) :



(式中、 R^{31} は、炭素数1～6のアルキル基であり、 n は、3～6の整数である)

で表されるポリエチレングリコールモノエーテル化合物、より好ましくは、トリエチレングリコールモノエーテル化合物、又は n が4～6の一般式 (III) で表されるポリエチレングリコールモノエーテル化合物の混合物を含む。また、本発明の前記の好ましい態様の油性インク組成物は、前記ジエチレングリコール化合物30～50重量部、前記ジプロピレングリコール化合物30～50重量部、及び前記ポリエチレングリコールモノエーテル化合物10～30重量部を含むことができる。

本発明の更に別の好ましい態様によれば、色材(好ましくは顔料)の含有量が、

インク組成物全体の重量に対して0.5～25重量%である。

また、本発明は、撥インク処理された吐出ノズル表面を有するインクジェット記録用プリンタヘッドから、前記の本発明による油性インク組成物を吐出させることを特徴とする、インクジェット記録方法にも関する。

図面の簡単な説明

図1は、本発明によるインクジット記録方法に用いることのできる撥インク処理吐出ノズル表面を有するインクジット記録用プリンタヘッドの1態様の模式的断面図である。

図2は、本発明によるインクジット記録方法に用いることのできる撥インク処理吐出ノズル表面を有するインクジット記録用プリンタヘッドにおける別の態様のノズルプレートのインク吐出口及びその近傍の模式的断面図である。

図3は、本発明によるインクジット記録方法に用いることのできる撥インク処理吐出ノズル表面を有するインクジット記録用プリンタヘッドにおける更に別の態様のノズルプレートのインク吐出口及びその近傍の模式的断面図である。

図4は、本発明によるインクジット記録方法に用いることのできる撥インク処理吐出ノズル表面を有するインクジット記録用プリンタヘッドにおける更に別の態様のノズルプレートのインク吐出口及びその近傍の模式的断面図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の油性インク組成物においては、色材として、従来の油性インク組成物に通常用いられている顔料及び／又は染料を用いることができる。

顔料としては、無機顔料又は有機顔料を使用することができる。具体的には、例えば、カーボンブラック、カドミウムレッド、モリブデンレッド、クロムイエロー、カドミウムイエロー、チタンイエロー、酸化クロム、ピリジアン、チタンコバルトグリーン、ウルトラマリンブルー、ブルシアンブルー、コバルトブルー、ジケトピロロピロール、アンスラキノン、ベンズイミダゾロン、アンスラピリミジン、アゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料、イソインドリノン系顔料、ジオキサジン系顔料、スレン系顔料、ペリレン系顔料、ペリノン系

顔料、チオインジゴ系顔料、キノフタロン系顔料、又は金属錯体顔料等を用いることができる。

染料としては、例えば、アゾ染料、金属錯塩染料、ナフトール染料、アントラキノン染料、インジゴ染料、カーボニウム染料、キノンイミン染料、キサンテン染料、シアニン染料、キノリン染料、ニトロ染料、ニトロソ染料、ベンゾキノン染料、ナフトキノン染料、フタロシアニン染料、又は金属フタロシアニン染料を用いることができ、特に油溶性染料が好ましい。

これらの顔料又は染料を単独で用いるか、あるいはそれらの2種又はそれ以上の組み合わせで使用することもできる。

顔料粒子の平均粒径は、特に限定されるものではないが、好ましくは50～500nmである。

本発明の油性インク組成物において、色材の含有量は、用途や印刷特性によつて適宜選択することができるが、インク組成物全体の重量に対して好ましくは0.5～25重量%、より好ましくは0.5～15重量%、最も好ましく1～10重量%である。

本発明の油性インク組成物においては、有機溶媒として、常温常圧下で液体のジエチレングリコール化合物と常温常圧下で液体のジプロピレングリコール化合物との混合物を用いる。

前記のジエチレングリコール化合物としては、例えば、一般式(I)；



(式中、R¹¹及びR¹²は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、又はR¹³CO基であり、R¹³は炭素数1～4のアルキル基である)

で表されるジエチレングリコール化合物を用いることができ、前記のジプロピレングリコール化合物としては、例えば、一般式(II)；



(式中、R²¹及びR²²は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、又はR²³CO基であり、R²³は炭素数1～4のアルキル基である)

で表されるジプロピレングリコール化合物を用いることができる。

本明細書において「炭素数1～4のアルキル基」は、直鎖状又は分枝状のアル

キル基であることができ、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i s o-プロピル基、n-ブチル基、i s o-ブチル基、s e c-ブチル基、又はt e r t-ブチル基であることができる。

本発明の油性インク組成物において用いることのできる前記のジェチレングリコール化合物及び前記のジプロピレングリコール化合物は、それらの沸点が常圧下で、それぞれ好ましくは150°C以上、より好ましくは180°C以上である。また、本発明の油性インク組成物において用いることのできる前記のジェチレングリコール化合物及び前記のジプロピレングリコール化合物は、それらの20°Cでの蒸気圧が、好ましくは1 hPa以下、より好ましくは0.7 hPa以下である。前記のような高沸点及び低蒸気圧の条件を満たす前記のジェチレングリコール化合物及び前記のジプロピレングリコール化合物を用いることにより、局所的排気設備又は排ガス処理設備を設ける負担が軽減され、作業環境の向上が可能となり、また周辺環境への環境負荷も軽減することが可能となる。

本発明の油性インク組成物において用いることのできる好ましい前記ジェチレングリコール化合物としては、例えば、ジェチレングリコール；ジェチレングリコールエーテル（特に、アルキルエーテル）、例えば、ジェチレングリコールモノメチルエーテル、ジェチレングリコールジメチルエーテル、ジェチレングリコールメチルエチルエーテル、ジェチレングリコールモノエチルエーテル、ジェチレングリコールジエチルエーテル、ジェチレングリコールモノn-ブチルエーテル、ジェチレングリコールジn-ブチルエーテル；又は、ジェチレングリコールエステル、例えば、ジェチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジェチレングリコールモノn-ブチルエーテルアセテート、若しくはジェチレングリコールモノアセテートを挙げることができる。これらの中では、ジェチレングリコール、ジェチレングリコールモノメチルエーテル、ジェチレングリコールモノエチルエーテル、ジェチレングリコールジエチルエーテル、ジェチレングリコールモノn-ブチルエーテル、ジェチレングリコールジn-ブチルエーテル、ジェチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、若しくはジェチレングリコールモノブチルエーテルアセテートが好ましい。

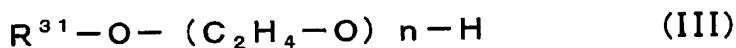
また、本発明の油性インク組成物において用いることのできる好ましい前記ジ

プロピレンジリコール化合物としては、例えば、ジプロピレンジリコール；又はジプロピレンジリコールエーテル（特に、アルキルエーテル）、例えば、ジプロピレンジリコールモノメチルエーテル、若しくはジプロピレンジリコールモノエチルエーテルを挙げることができる。

本発明の油性インク組成物において、前記ジエチレングリコール化合物と前記ジプロピレンジリコール化合物との混合比（重量比）は、20：80～80：20の範囲であり、好ましくは30：70～70：30の範囲である。混合比が、20：80～80：20の範囲から外れると、印字安定性が損なわれたり、保存安定性が悪化する場合がある。

本発明の油性インク組成物において、前記ジエチレングリコール化合物と前記ジプロピレンジリコール化合物との混合物の含有量は、印刷特性によって適宜選択することができるが、インク組成物全体の重量に対して好ましくは50～99重量%、より好ましくは85～95重量%である。

本発明の油性インク組成物においては、有機溶媒として、前記ジエチレングリコール化合物と前記ジプロピレンジリコール化合物との混合物に加えて、更に、常温常圧下で液体であり、一般式 (III) :



[式中、 R^{31} は、炭素数1～6のアルキル基（好ましくは、炭素数1～4のアルキル基）であり、 n は、3～6の整数である]

で表されるポリエチレングリコールモノエーテル化合物を含むことができる。

本明細書において「炭素数1～6のアルキル基」は、直鎖状又は分枝状のアルキル基であることができ、例えば、前記の「炭素数1～4のアルキル基」に加えて、直鎖状又は分枝状のペンチル基、又は直鎖状又は分枝状のヘキシル基であることができる。

本発明の油性インク組成物において用いることのできる前記のポリエチレングリコールモノエーテル化合物は、その沸点が常圧下で、好ましくは200°C以上、より好ましくは250°C以上である。また、本発明の油性インク組成物において用いることのできる前記のポリエチレングリコールモノエーテル化合物は、その引火点が、好ましくは100°C以上、より好ましくは130°C以上である。こう

したポリエチレングリコールモノエーテル化合物を用いることにより、本発明の油性インク組成物に揮発抑制性を付与することができる。例えば、インクカートリッジからプリンタヘッドへインク組成物を輸送するチューブ内でのインク組成物の蒸発を抑制することにより、チューブ内での固形分の堆積を防止ないし軽減することができる。

好ましい前記ポリエチレングリコールモノエーテル化合物としては、例えば、トリエチレングリコールモノエーテル化合物（例えば、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、又はトリエチレングリコールモノブチルエーテル）、あるいは、前記一般式（III）において n が4～6であるポリエチレングリコールモノエーテル化合物（特に、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル）の混合物、例えば、テトラエチレングリコールモノメチルエーテルと、ペンタエチレングリコールモノメチルエーテルと、ヘキサエチレングリコールモノメチルエーテルとの混合物を挙げることができる。

本発明の油性インク組成物が、前記ジエチレングリコール化合物及び前記ジプロピレングリコール化合物に加えて、前記ポリエチレングリコールモノエーテル化合物を含む場合には、それらの含有量は、前記ジエチレングリコール化合物30～50重量部及び前記ジプロピレングリコール化合物30～50重量部に対して、前記ポリエチレングリコールモノエーテル化合物10～30重量部の比率であることが好ましい。前記のポリエチレングリコールモノエーテル化合物の含有量の比率が10重量部未満になると、油性インク組成物に充分な揮発抑制性を付与することができず、一方、30重量部を超えると、前記ジエチレングリコール化合物及び前記ジプロピレングリコール化合物の含有量を相対的に減少させるので好ましくない。

本発明の油性インク組成物においては、有機溶媒として、前記ジエチレングリコール化合物及び前記ジプロピレングリコール化合物、並びに、場合により前記ポリエチレングリコールモノエーテル化合物の他に、その他の有機溶媒を含有することができる。

その他の有機溶媒としては、好ましくは極性有機溶媒、例えば、アルコール類（例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチル

アルコール、又はフッ化アルコール等)、ケトン類(例えば、アセトン、メチルエチルケトン、又はシクロヘキサン等)、カルボン酸エステル類(例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、又はプロピオン酸エチル等)、又はエーテル類(例えば、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、又はジオキサン等)等を用いることができる。

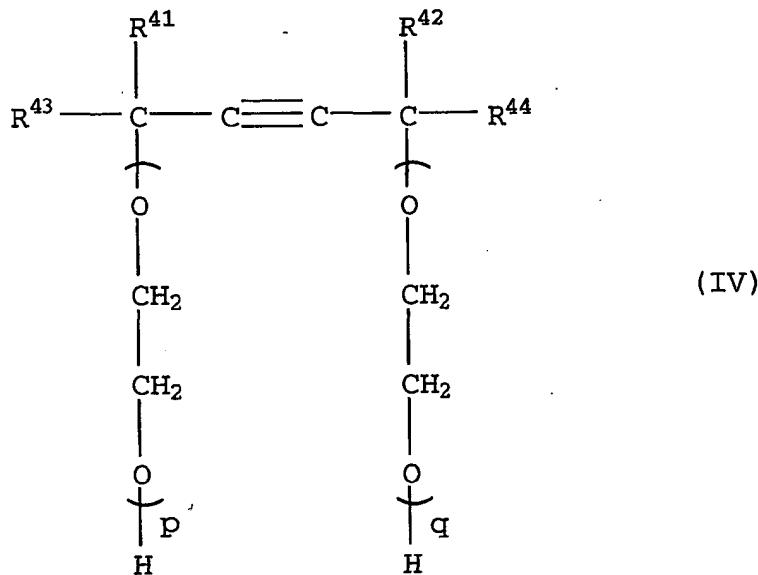
本発明の油性インク組成物が、前記ジエチレングリコール化合物及び前記ジプロピレングリコール化合物を含み、前記のポリエチレングリコールモノエーテル化合物を含まない場合には、前記ジエチレングリコール化合物と前記ジプロピレングリコール化合物との混合物が、全有機溶媒成分の75重量%以上を占めることが好ましい。

また、本発明の油性インク組成物が、前記ジエチレングリコール化合物及び前記ジプロピレングリコール化合物に加えて、前記のポリエチレングリコールモノエーテル化合物を含む場合には、前記ジエチレングリコール化合物と前記ジプロピレングリコール化合物と前記のポリエチレングリコールモノエーテル化合物の混合物が、全有機溶媒成分の80重量%以上を占めることが好ましい。

本発明の油性インク組成物は、前記の色材及び有機溶媒の他に、非イオン性のポリオキシエチレン誘導体を含むことができる。ポリオキシエチレン誘導体としては、常温常圧下で液体の化合物が好ましい。前記ポリオキシエチレン誘導体は、本発明の油性インク組成物に再溶解性を付与することができる。

前記のポリオキシエチレン誘導体としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、例えば、ポリオキシエチレンセチルエーテル(例えば、ニッサンノニオンP-208;日本油脂株式会社)、ポリオキシエチレンオレイルエーテル(例えば、ニッサンノニオンE-202S, E-205S;日本油脂株式会社)、又はポリオキシエチレンラウリルエーテル(例えば、エマルゲン106, 108;花王株式会社)、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、例えば、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル(例えば、ニッサンノニオンHS-204.5, HS-206, HS-208;日本油脂株式会社)、ソルビタンモノエステル、例えば、ソルビタンモノカプリレート(例えば、ニッサン

ンノニオンCP-08R；日本油脂株式会社）、又はソルビタンモノラウレート（例えば、ニッサンノニオンLP-20R；日本油脂株式会社）、ポリオキシエチレンソルビタンモノエステル、例えば、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート（例えば、ニッサンノニオンOT-221；日本油脂株式会社）、ポリカルボン酸系高分子活性剤（フローレンG-700；共栄社化学株式会社）、ポリオキシエチレン高級アルコールエーテル（例えば、エマルゲン707, 709；花王株式会社）、テトラグリセリンオレート（例えば、ポエムJ-4581；理研ビタミン株式会社）、ノニルフェノールエトキシレート（例えば、アデカトールNP-620, NP-650, NP-660, NP-675, NP-683, NP-686；旭電化工業株式会社）、脂肪族リン酸エステル（例えば、アデカコールCS-141E, TS-230E；旭電化工業株式会社）、ソルビタンセスキオレート（例えば、ソルゲン30；第一工業製薬株式会社）、ソルビタンモノオレート（例えば、ソルゲン40；第一工業製薬株式会社）、ポリエチレングリコールソルビタンモノラウレート（例えば、ソルゲンTW-20；第一工業製薬株式会社）、ポリエチレングリコールソルビタンモノオレート（例えば、ソルゲンTW-80；第一工業製薬株式会社）を挙げることができる。更には、前記のポリオキシエチレン誘導体としてアセチレングリコール系界面活性剤を用いることができる。アセチレングリコール系界面活性剤の好ましい具体例としては、一般式(IV)：



[式中、 $0 \leq p + q \leq 50$ であり、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 、及び R^{44} はそれぞれ独

立してアルキル基、好ましくは炭素数1～6のアルキル基である]で表わされる化合物を挙げることができる。

前記一般式(IV)で表される化合物の中で、特に好ましくは2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール、3, 6-ジメチル-4-オクチン-3, 6-ジオール、3, 5-ジメチル-1-ヘキシン-3オールなどを挙げることができる。前記一般式(IV)で表されるアセチレングリコール系界面活性剤として市販品を利用することも可能であり、その具体例としてはサーフイノール104、82、465、485、又はTG(いずれもAir Products and Chemicals, Inc.より入手可能)、オルフインSTG、オルフインE1010(いずれも日信化学社製の商品名)を挙げることができる。

また、前記のポリオキシエチレン誘導体として、他の市販品を利用することも可能であり、その具体例としては、ニッサンノニオンA-10R, A-13R(日本油脂株式会社)、フローレンTG-740W, D-90(共栄社化学株式会社)、エマルゲンA-90, A-60(花王株式会社)、又はノイゲンCX-100(第一工業製薬株式会社)を挙げることができる。

本発明の油性インク組成物において、前記ポリオキシエチレン誘導体の含有量は、付与すべき再溶解性によって適宜選択することができるが、インク組成物中の色材(特に顔料)の含有量に対して、好ましくは5～200重量%、より好ましくは30～120重量%である。

本発明の油性インク組成物は、分散剤を含むことができる。分散剤としては、通常の油性インク組成物、特に、インクジェット記録用油性インク組成物において用いられている任意の分散剤を用いることができ、特に、有機溶剤の溶解度パラメーターが8～11のときに、有効に作用する分散剤を用いるのが好ましい。こうした分散剤としては、市販品を利用することも可能であり、その具体例としては、ポリエステル系高分子化合物(ヒノアクトKF1-M, T-6000, T-7000, T-8000, T-8350P, T-8000E; 武生ファインケミカル株式会社製)、solisperse 20000, 24000, 32000, 32500, 33500, 34000, 35200(アビシア株式会社)、disperser byk-161, 162, 163, 164, 166, 180, 19

O, 191, 192 (ピック・ケミー社)、フローレンDOPA-17, 22, 33, G-700 (共栄社化学株式会社)、アジスパーPB821, PB711 (味の素株式会社)、LP4010, LP4050, LP4055, POLYMER400, 401, 402, 403, 450, 451, 453 (EFKAケミカルズ社)を挙げることができる。

本発明の油性インク組成物において、前記分散剤の含有量は、分散すべき色材によって適宜選択することができるが、インク組成物中の色材（特に顔料）の含有量に対して、好ましくは5～200重量%、より好ましくは30～120重量%である。

本発明の油性インク組成物は、前記の色材、及び有機溶媒の他に、通常の油性インク組成物に含まれているその他の添加剤を含むことができる。こうした添加剤としては、例えば、安定剤（例えば、酸化防止剤、又は紫外線吸収剤）、界面活性剤、及び／又はバインダー樹脂を挙げることができる。酸化防止剤としては、例えば、BHA（2, 3-ブチル-4-オキシアニソール）又はBHT（2, 6-ジ-*t*-ブチル-p-クレゾール）を用いることができ、紫外線吸収剤としては、例えば、ベンゾフェノン系化合物、又はベンゾトリニアゾール系化合物を用いることができる。また、界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、両性、又は非イオン系のいずれの界面活性剤も用いることができる。更に、バインダー樹脂によって本発明の油性インク組成物の粘度を調整することができる。本発明の油性インク組成物の粘度（温度20°Cにおける粘度）は、例えば、10mPa·s、より好ましくは5mPa·sである。バインダー樹脂としては、例えば、アクリル樹脂、ステレンアクリル樹脂、ロジン変性樹脂、フェノール樹脂、テルペン系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体、繊維素系樹脂（例えば、セルロースアセテートブチレート）、又はビニルトルエン- α -メチルスチレン共重合体を用いることができる。なお、バインダー樹脂は、その添加量により、記録媒体への色材の定着性を更に良好にすることもできる。

本発明の油性インク組成物は、公知の慣用方法によって調製することができる。色材として顔料を用いる場合は、最初に、顔料、分散剤、及び前記ジエチレング

リコール化合物と前記ジプロピレングリコール化合物との混合物（一部分）を混合した後、ボールミル、ビーズミル、超音波、又はジェットミル等で顔料分散液を調製し、所望のインク特性を有するように調整する。続いて、バインダー樹脂、前記ジエチレングリコール化合物と前記ジプロピレングリコール化合物との混合物（残量）、及びその他の添加剤（例えば、分散助剤や粘度調整剤）を攪拌下に加えて油性顔料インク組成物を得ることができる。あるいは、色材として顔料と染料と併用し、前記油性顔料インク組成物の調製法と同様な方法によって、油性インク組成物を得ることができる。

本発明の油性インク組成物の物性は特に限定されるものではないが、例えば、その表面張力は好ましくは $20 \sim 50 \text{ mN/m}$ である。表面張力が 20 mN/m 未満になると、インク組成物がインクジェット記録用プリンタヘッドの表面に濡れ広がるか、又は滲み出してしまい、インク滴の吐出が困難になることがあり、表面張力が 50 mN/m を越えると、記録媒体の表面において濡れ広がらず、良好な印刷ができないことがある。

本発明の油性インク組成物は、撥インク処理された吐出ノズル表面に対して不活性であるという利点を有する。従って、本発明の油性インク組成物は、例えば、撥インク処理された吐出ノズル表面を有するインクジェット記録用プリンタヘッドから吐出させるインクジェット記録方法に有利に用いることができる。また、従来の油性インクを撥インク処理ヘッドに用いた際の欠点、すなわち、撥インク処理ヘッドにおいて濡れ広がる現象、吐出が不安定になる現象、あるいはヘッドを腐食させる現象を防止することができる。

本発明によるインク組成物は、ノズルプレート表層部分に撥インク処理が施されてなるインクジェット記録ヘッドへの利用においても好適に用いることができる。本発明によるインク組成物と撥インク処理が施されたインクジェット記録ヘッドとの組み合わせにより、インクの飛行曲がりが発生し難く、記録紙上に良好な画像を記録することができる。本発明のインク組成物によれば、撥インク処理が施されたノズルプレートの表面状態を長期に渡って良好な状態に維持することができ、長期インク吐出安定性を実現することができる。

本発明によるインク組成物を吐出するインクジェット記録ヘッドのノズルプレ

ーの材料は特に限定されないが、金属、セラミックス、シリコン、硝子、又はプラスチック等で形成されることが好ましく、より好ましくはチタン、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、錫、又は金等の単一材、あるいはニッケルーリン合金、錫—銅—リーン合金、銅—亜鉛合金、又はステンレス鋼等の合金、ポリカーボネート、ポリサルファン、アクリルニトリル—ブタジエン—スチレン共重合体、ポリエチレンテレフタレート、又はポリサルファン及び各種の感光性樹脂で形成されていることが好ましい。

また、ノズルプレートの撥インク処理の方法は特に限定されないが、好ましくは共析メッキにより行われることが好ましい。共析メッキは、例えば、プレート部材を、金属イオンと電荷により分散させた撥インク性高分子樹脂粒子とを含む液中に浸漬し、攪拌しながらプレート表面に撥インク性の層を形成することにより行うことができる。撥インク性高分子樹脂材料としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリパフルオロアルコキシブタジエン、ポリフルオロビニリデン、ポリフルオロビニル、又はポリジパフルオロアルキルマレート等の樹脂を単独に又は混合して用いることができる。また金属イオンとしては、ニッケル、銅、銀、錫、又は亜鉛等を用いることができるが、ニッケル、ニッケル—コバルト合金、又はニッケル—ホウ素合金等の表面硬度が大きく対摩耗性に優れる材料の利用が好ましい。

本発明によるインク組成物を吐出可能な好ましいインクジェット記録ヘッドとしては、図1の模式的断面図に示すように、インク吐出口14を有するノズルプレートの外表面に、電解法により形成されたフッ素系高分子共析メッキの撥インク層15をもつ。図1に示すインクジェット記録ヘッドは、インク流路形成部材11と、インク流路12、インク吐出口14を有する面を形成する部材13と、この部材13の表面に形成されたフッ素系高分子共析メッキ層からなる撥インク性の表面処理層15と、ピエゾ素子16と、このピエゾ素子を駆動する駆動ライン17とから少なくともなる。表面処理層15により、安定したインク組成物の吐出を可能にする。

本発明によるインク組成物を吐出可能なインクジェット記録ヘッドは、ノズルプレートの撥インク層が、本明細書の開示の一部として引用する特開平5-11

6332号公報、特開平6-246921号公報又は特開平7-125220号公報に記載のヘッドのように形成されたものが好ましい。

具体的には、図2の模式的断面図に示すように、ノズルプレートは、メニスカス面Mを形成するインク吐出口14を形成する部材13と、この部材13の表面に形成されたフッ素系高分子共析メッキ層からなる撥インク性の表面処理層15とを有し、この表面処理層15は、ノズルプレートの裏面にまで達している。次に、図3の模式的断面図に示すノズルプレートも、メニスカス面Mを形成するインク吐出口14を形成する部材13と、この部材13の表面に形成されたフッ素系高分子共析メッキ層からなる撥インク性の表面処理層15とを有し、この表面処理層15は、ノズル孔の内面の一部を覆っている。更に、図4の模式的断面図に示すノズルプレートも、メニスカス面Mを形成するインク吐出口14を形成する部材13と、この部材13の表面に形成されたフッ素系高分子共析メッキ層からなる撥インク性の表面処理層15とを有し、この表面処理層15は、ノズル孔の周辺を除くノズルプレート表面を覆っている。これらのいずれの態様のヘッドにおいても、本発明によるインク組成物を良好に吐出させることができる。

撥インク処理された吐出ノズルは、種々の公知方法によって製造することができる。例えば、特開昭55-148170号公報記載のように、フッ素系ポリマー、あるいはフッ素系オリゴマーを蒸着又はコーティングする方法、シリコン系ワニス及びシリコン系オイルをコーティングする方法、あるいはシラザン系化合物をコーティングする方法等が存在し、具体的には、例えば、フッ素系高分子粒子であるポリテトラフルオルエチレン(PTFE)とニッケル(Ni)の共析メッキ処理をノズル面の一部若しくは全面に施すことができる。

本発明の油性インク組成物は、各種インクジェット記録方式に適用することができる。すなわち、静電誘引力を利用してインクを吐出させる電界制御方式、ピエゾ素子の駆動圧力をを利用してインクを吐出させるドロップ・オン・デマンド方式(又は圧力パルス方式)、さらには高熱によって気泡を形成し、成長させることによって生じる圧力をを利用してインクを吐出させるバブル又はサーマルジェット方式等の各種インクジェット記録方式に適用することができる。しかしながら、ピエゾ素子の駆動圧力をを利用してインクを吐出させるドロップ・オン・デマンド

方式に適用するのが好ましく、この方式によって印刷を実行すると、吐出安定性に優れ、色滲みやカラーブリードの無い高精細な画像を得ることができ、しかも耐擦性や耐水性にも優れている。

更に、本発明の油性インク組成物を用いると、大型インクジェット記録装置によって、例えば、A0版程度の大型記録媒体に優れた画像を形成することができる。

実施例

以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、これらは本発明の範囲を限定するものではない。

なお、以下に示す各インク組成に用いる化合物や有機溶媒を具体的に説明すると、以下の通りである。

「混合有機溶剤A」とは、ジエチレングリコールジエチルエーテル（40重量%）とジプロピレングリコールモノメチルエーテル（60重量%）との混合溶媒であり、「混合有機溶剤B」とは、ジエチレングリコールジエチルエーテル（40重量%）とジプロピレングリコールモノメチルエーテル（40重量%）とトリエチレングリコールモノメチルエーテル（20重量%）との混合溶媒である。

更に、アクリル酸共重合体は、アクリル骨格に第3級アンモニウム塩を付加したカチオン系アクリロリゴマー（フローレンDOPA-33；共栄社化学株式会社製）である。

また、ポリエステル系高分子化合物は、ヒノアクトKF1-M（武生ファインケミカル株式会社製）であり、ポリオキシエチレン誘導体は、非イオン系活性剤（ニッサンノニオン；日本油脂株式会社製）である。

実施例1

（1）各インク組成物の組成

以下の配合成分からなる4種のインク組成物を調製した。

（a）イエローインク組成物の組成

C. I. ピグメントイエロー150

4.0重量%

アクリル酸共重合体（=分散剤）

2.4重量%

| | |
|----------------------------|-----------|
| 混合有機溶剤A | 9.3. 1重量% |
| 塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体 (=バインダー樹脂) | 0. 5重量% |
| (b) マゼンタインク組成物の組成 | |
| C. I. ピグメントレッド122 | 4. 0重量% |
| アクリル酸共重合体 (=分散剤) | 2. 0重量% |
| 混合有機溶剤A | 9.3. 5重量% |
| 塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体 (=バインダー樹脂) | 0. 5重量% |
| (c) シアンインク組成物の組成 | |
| C. I. ピグメントブルー15:4 | 4. 0重量% |
| アクリル酸共重合体 (=分散剤) | 1. 8重量% |
| 混合有機溶剤A | 9.3. 7重量% |
| 塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体 (=バインダー樹脂) | 0. 5重量% |
| (d) ブラックインク組成物の組成 | |
| カーボンブラック | 4. 0重量% |
| アクリル酸共重合体 (=分散剤) | 1. 8重量% |
| 混合有機溶剤A | 9.3. 7重量% |
| 塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体 (=バインダー樹脂) | 0. 5重量% |

(2) 各インク組成物の調製方法

前記配合成分の内、顔料、分散剤、及び混合有機溶剤A（一部）をディゾルバーで3000 rpmにて1時間攪拌した後、ジルコニアビーズ（2mm）を充填したビーズミルで予備分散した。この予備分散によって得られる顔料粒子の平均粒径は5 μm以下であった。更に、ジルコニアビーズ（0.3 mm）を充填したナノミルで本分散を行い、顔料分散液を得た。この本分散によって得られる顔料粒子の平均粒径は、顔料種によって差があるが、50 nm～200 nmである。

得られた顔料分散液を4000 rpmで攪拌しながら、前記のバインダー樹脂、及び混合有機溶剤A（残部）を混合し、顔料重量部が4重量%になるよう調整して、4種の顔料インク組成物からなる本発明のインク組成物セットを得た。

実施例2

(1) 各インク組成物の組成

以下の配合成分からなる4種のインク組成物を調製した。

(a) イエローインク組成物の組成

| | |
|---------------------|-----------|
| C. I. ピグメントイエロー 150 | 4. 0 重量% |
| ポリエステル系高分子化合物（＝分散剤） | 2. 4 重量% |
| ポリオキシエチレン誘導体 | 0. 5 重量% |
| 混合有機溶剤A | 93. 1 重量% |

(b) マゼンタインク組成物の組成

| | |
|---------------------|-----------|
| C. I. ピグメントレッド 122 | 4. 0 重量% |
| ポリエステル系高分子化合物（＝分散剤） | 2. 0 重量% |
| ポリオキシエチレン誘導体 | 0. 5 重量% |
| 混合有機溶剤A | 93. 5 重量% |

(c) シアンインク組成物の組成

| | |
|-----------------------|-----------|
| C. I. ピグメントブルー 15 : 4 | 4. 0 重量% |
| ポリエステル系高分子化合物（＝分散剤） | 1. 8 重量% |
| ポリオキシエチレン誘導体 | 0. 5 重量% |
| 混合有機溶剤A | 93. 7 重量% |

(d) ブラックインク組成物の組成

| | |
|---------------------|-----------|
| カーボンブラック | 4. 0 重量% |
| ポリエステル系高分子化合物（＝分散剤） | 1. 8 重量% |
| ポリオキシエチレン誘導体 | 0. 5 重量% |
| 混合有機溶剤A | 93. 7 重量% |

(2) 各インク組成物の調製方法

前記配合成分の内、顔料、分散剤、及び混合有機溶剤A（一部）をディゾルバーで3000 rpmにて1時間攪拌した後、ジルコニアビーズ（2 mm）を充填したビーズミルで予備分散した。この予備分散によって得られる顔料粒子の平均粒径は5 μm以下であった。更に、ジルコニアビーズ（0. 3 mm）を充填したナノミルで本分散を行い、顔料分散液を得た。この本分散によって得られる顔料粒子の平均粒径は、顔料種によって差があるが、50 nm～200 nmである。

得られた顔料分散液を4000 rpmで攪拌しながら、通常の添加剤、ポリオ

キシエチレン誘導体、及び混合有機溶剤A（残部）を混合し、顔料重量部が4重量%になるよう調整して、4種の顔料インク組成物からなる本発明のインク組成物セットを得た。

実施例3

(1) 各インク組成物の組成

以下の配合成分からなる6種のインク組成物を調製した。

(a) イエローインク組成物の組成

| | |
|---------------------------|---------|
| C. I. ピグメントイエロー150 | 4.0重量% |
| ポリエステル系高分子化合物（=分散剤） | 2.5重量% |
| ポリオキシエチレン誘導体 | 2.0重量% |
| セルロースアセテートブチレート（=バインダー樹脂） | 0.2重量% |
| 混合有機溶剤B | 91.3重量% |

(b) マゼンタインク組成物の組成

| | |
|---------------------------|---------|
| C. I. ピグメントレッド122 | 4.0重量% |
| ポリエステル系高分子化合物（=分散剤） | 2.0重量% |
| ポリオキシエチレン誘導体 | 2.0重量% |
| セルロースアセテートブチレート（=バインダー樹脂） | 0.2重量% |
| 混合有機溶剤B | 91.8重量% |

(c) ライトマゼンタインク組成物の組成

| | |
|---------------------------|---------|
| C. I. ピグメントレッド122 | 1.0重量% |
| ポリエステル系高分子化合物（=分散剤） | 0.5重量% |
| ポリオキシエチレン誘導体 | 0.5重量% |
| セルロースアセテートブチレート（=バインダー樹脂） | 0.8重量% |
| 混合有機溶剤B | 97.2重量% |

(d) ブラックインク組成物の組成

| | |
|---------------------------|--------|
| カーボンブラック | 4.0重量% |
| ポリエステル系高分子化合物（=分散剤） | 2.0重量% |
| ポリオキシエチレン誘導体 | 2.0重量% |
| セルロースアセテートブチレート（=バインダー樹脂） | 0.2重量% |

| | |
|---------------------------|---------|
| 混合有機溶剤B | 91.8重量% |
| (e) シアンインク組成物の組成 | |
| C. I. ピグメントブルー15:4 | 3.0重量% |
| ポリエステル系高分子化合物(=分散剤) | 2.0重量% |
| ポリオキシエチレン誘導体 | 2.0重量% |
| セルロースアセテートブチレート(=バインダー樹脂) | 0.2重量% |
| 混合有機溶剤B | 92.8重量% |
| (f) ライトシアンインク組成物の組成 | |
| C. I. ピグメントブルー15:4 | 0.8重量% |
| ポリエステル系高分子化合物(=分散剤) | 0.5重量% |
| ポリオキシエチレン誘導体 | 0.4重量% |
| セルロースアセテートブチレート(=バインダー樹脂) | 0.8重量% |
| 混合有機溶剤B | 97.5重量% |

(2) 各インク組成物の調製方法

前記配合成分の内、顔料、分散剤、及び混合有機溶剤B(一部)をディゾルバーで3000 rpmにて1時間攪拌した後、ジルコニアビーズ(2mm)を充填したビーズミルで予備分散した。この予備分散によって得られる顔料粒子の平均粒径は5μm以下であった。更に、ジルコニアビーズ(0.3mm)を充填したナノミルで本分散を行い、顔料分散液を得た。この本分散によって得られる顔料粒子の平均粒径は、顔料種によって差があるが、50nm~200nmである。

得られた顔料分散液を4000 rpmで攪拌しながら、前記のバインダー樹脂、通常の添加剤、ポリオキシエチレン誘導体、及び混合有機溶剤B(残部)を混合し、顔料重量部が前記組成に示す重量%になるよう調整して、6種の顔料インク組成物からなる本発明のインク組成物セットを得た。

実施例4

(1) 各インク組成物の組成

以下の配合成分からなる6種のインク組成物を調製した。

(a) イエローインク組成物の組成

| | |
|--------------------|--------|
| C. I. ピグメントイエロー150 | 4.0重量% |
|--------------------|--------|

| | |
|----------------------------|----------|
| アクリル酸共重合体 (=分散剤) | 8. 0重量% |
| ポリオキシエチレン誘導体 | 2. 0重量% |
| セルロースアセテートブチレート (=バインダー樹脂) | 0. 2重量% |
| 混合有機溶剤B | 85. 3重量% |
| (b) マゼンタインク組成物の組成 | |
| C. I. ピグメントレッド122 | 4. 0重量% |
| アクリル酸共重合体 (=分散剤) | 6. 5重量% |
| ポリオキシエチレン誘導体 | 2. 0重量% |
| セルロースアセテートブチレート (=バインダー樹脂) | 0. 2重量% |
| 混合有機溶剤B | 87. 3重量% |
| (c) ライトマゼンタインク組成物の組成 | |
| C. I. ピグメントレッド122 | 1. 0重量% |
| アクリル酸共重合体 (=分散剤) | 1. 5重量% |
| ポリオキシエチレン誘導体 | 0. 5重量% |
| セルロースアセテートブチレート (=バインダー樹脂) | 0. 8重量% |
| 混合有機溶剤B | 96. 2重量% |
| (d) ブラックインク組成物の組成 | |
| カーボンブラック | 4. 0重量% |
| アクリル酸共重合体 (=分散剤) | 6. 5重量% |
| ポリオキシエチレン誘導体 | 2. 0重量% |
| セルロースアセテートブチレート (=バインダー樹脂) | 0. 2重量% |
| 混合有機溶剤B | 87. 3重量% |
| (e) シアンインク組成物の組成 | |
| C. I. ピグメントブルー15:4 | 3. 0重量% |
| アクリル酸共重合体 (=分散剤) | 6. 5重量% |
| ポリオキシエチレン誘導体 | 2. 0重量% |
| セルロースアセテートブチレート (=バインダー樹脂) | 0. 2重量% |
| 混合有機溶剤B | 88. 3重量% |
| (f) ライトシアンインク組成物の組成 | |

| | |
|----------------------------|-----------|
| C. I. ピグメントブルー 15 : 4 | 0. 8 重量% |
| アクリル酸共重合体 (=分散剤) | 1. 5 重量% |
| ポリオキシエチレン誘導体 | 0. 4 重量% |
| セルロースアセテートブチレート (=バインダー樹脂) | 0. 8 重量% |
| 混合有機溶剤B | 96. 5 重量% |

(2) 各インク組成物の調製方法

前記配合成分の内、顔料、分散剤、及び混合有機溶剤B（一部）をディゾルバーで3000 rpmにて1時間攪拌した後、ジルコニアビーズ（2 mm）を充填したビーズミルで予備分散した。この予備分散によって得られる顔料粒子の平均粒径は5 μm以下であった。更に、ジルコニアビーズ（0. 3 mm）を充填したナノミルで本分散を行い、顔料分散液を得た。この本分散によって得られる顔料粒子の平均粒径は、顔料種によって差があるが、50 nm～200 nmである。

得られた顔料分散液を4000 rpmで攪拌しながら、前記のバインダー樹脂、通常の添加剤、ポリオキシエチレン誘導体、及び混合有機溶剤B（残部）を混合し、顔料重量部が前記組成に示す重量%になるよう調整して、6種の顔料インク組成物からなる本発明のインク組成物セットを得た。

比較例 1

前記実施例1（1）（a）～（d）の各組成において、混合有機溶剤Aの代わりにジエチレングリコールジエチルエーテルを用いること以外は同じ組成及び同じ調製方法によって、比較例1のインク組成物セットを調製した。

比較例 2

前記実施例1（1）（a）～（d）の各組成において、混合有機溶剤Aの代わりにジエチレングリコールモノエチルエーテルを用いること以外は同じ組成及び同じ調製方法によって、比較例2のインク組成物セットを調製した。

比較例 3

前記実施例1（1）（a）～（d）の各組成において、混合有機溶剤Aの代わりにジプロピレングリコールモノメチルエーテルを用いること以外は同じ組成及び同じ調製方法によって、比較例3のインク組成物セットを調製した。

比較例 4

前記実施例 1 (1) (a) ~ (d) の各組成において、混合有機溶剤 A の代わりにトリプロピレングリコールモノメチルエーテルを用いること以外は同じ組成及び同じ調製方法によって、比較例 4 のインク組成物セットを調製した。

印刷評価試験

(1) 印刷手順

実施例 1 ~ 4、並びに比較例 1 ~ 4 で調製したインク組成物セットを使用し、インクジェットプリンタ (MJ-8000C; セイコーエプソン株式会社製) によって、インクジェット記録用記録媒体（繊維素系樹脂にて表面処理した塩化ビニル製フィルム；イーストマン・ケミカル社製）に印刷した。

(2) 評価項目 1：印刷安定性評価

上記プリンタにインク組成物セットを充填して、長期間に亘り、常温下で、上記記録媒体に連続印刷を実施し、ドット抜け、飛行曲がり及びインクの飛び散りの有無を観察した（具体的には、発生回数を計数した）。評価は下記の 3 段階の基準によって行った。その結果を下記の表 1 の評価項目 1 に示す。

評価 A：48 時間の連続試験期間内で、ドット抜け、飛行曲がり又はインクの飛び散りの発生が 10 回未満であった。

評価 B：48 時間の連続試験期間内で、ドット抜け、飛行曲がり又はインクの飛び散りの発生が 10 回以上であった。

評価 C：24 時間の連続試験期間内で、ドット抜け、飛行曲がり又はインクの飛び散りの発生が 10 回以上であった。

(3) 評価項目 2：目詰まり信頼性評価

上記プリンタの記録ヘッドに、インク組成物を充填して、10 分間連続して英数文字を印刷した。その後、プリンタを停止し、キャップをせずに温度 40°C 及び相対湿度 25% の環境下で、2 週間放置した。2 週間放置後に再び英数文字を印刷し、放置後と同等の印刷品質が得られるまでに要したクリーニング回数を調べた。評価は下記の 3 段階の基準によって行い、その結果を下記の表 1 の評価項目 2 に示す。

評価 A：0 ~ 2 回のクリーニング動作で初期 [すなわち、放置前] と同等の印刷品質が得られた。

評価B：3～5回のクリーニング動作で初期と同等の印刷品質が得られた。

評価C：6回以上のクリーニング動作を実施しないと、初期と同等の印刷品質が得られなかった。

(4) 評価項目3：インク定着性評価

ベタ印刷及びキャラクタ文字の印刷を実施した直後に、25°C及び相対湿度50%の環境下で、印刷面を指で強く擦った。その結果を下記の3段階の基準によって評価した。その結果を下記の表1の評価項目3に示す。

評価A：印刷の汚れがなく、インクの剥離も全くなかった。

評価B：印刷の汚れとインクの剥離がわずかに発生したが、文字を識別することに問題はなかった。

評価C：印刷の汚れとインクの剥離が共に発生した。

(5) 評価項目4：インクの保存安定性評価

インク組成物をポリテトラフルオルエチレン（テフロン：登録商標）製の瓶に50gの量で分取し、密閉した状態で、60°Cにて1週間放置した。放置後のインク組成物の粘度と粒度分布の物性を測定した。評価は下記の4段階の基準によって行い、その結果を下記の表1の評価項目4に示す。

評価A：粘度及び粒度分布の測定値の差が放置前後で3%未満であった。

評価B：粘度及び粒度分布の測定値の差が放置前後で5%未満であった。

評価C：粘度及び粒度分布の測定値の差が放置前後で10%未満であった。

評価D：粘度及び粒度分布の測定値の差が放置前後で10%以上であった。

(6) 評価項目5：撥インク処理を施したノズルプレートへのアタック性

前記のインクジェットプリンタ（MJ-8000C；セイコーエプソン株式会社製）のノズルプレートは、撥インク処理が施されている。すなわち、ノズル開口が形成されたステンレスからなるプレートの表面に、ニッケルーポリテトラフルオルエチレン（テフロン：登録商標）共析メッキが施されている。その撥インク処理ノズルプレートを、各インク組成物中に浸漬して40°Cで1週間放置した後、表面の各インク組成物との接触角を測定し、その結果を下記の表1の評価項目5に示す。

評価A：接触角が30°以上。

評価B：接触角が10°より大きく、30°より小さい。

評価C：接触角が10°以下。

(7) 結果

表1

| | | インク組成評価 | | | | |
|-------|---|---------|---|---|---|---|
| 評価項目 | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 実施例 1 | a | A | A | A | A | A |
| | b | A | A | A | A | A |
| | c | A | A | A | A | A |
| | d | A | A | A | A | A |
| 実施例 2 | a | A | A | A | A | A |
| | b | A | A | A | A | A |
| | c | A | A | A | A | A |
| | d | A | A | A | A | A |
| 実施例 3 | a | A | A | A | A | A |
| | b | A | A | A | A | A |
| | c | A | A | A | A | A |
| | d | A | A | A | A | A |
| | e | A | A | A | A | A |
| | f | A | A | A | A | A |
| 実施例 4 | a | A | A | A | A | A |
| | b | A | A | A | A | A |
| | c | A | A | A | A | A |
| | d | A | A | A | A | A |
| | e | A | A | A | A | A |
| | f | A | A | A | A | A |
| 比較例 1 | a | C | C | B | C | A |
| | b | C | C | B | C | A |
| | c | C | C | B | C | A |
| | d | C | C | B | C | A |
| 比較例 2 | a | A | A | C | B | A |
| | b | A | A | C | B | A |
| | c | A | A | C | B | A |
| | d | A | A | C | B | A |
| 比較例 3 | a | A | A | B | C | A |
| | b | A | A | B | C | A |
| | c | A | A | B | C | A |
| | d | A | A | B | C | A |
| 比較例 4 | a | C | C | C | B | C |
| | b | C | C | C | B | C |
| | c | C | C | C | B | C |
| | d | C | C | C | B | C |

産業上の利用可能性

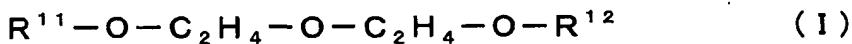
本発明の油性インク組成物によれば、特にドロップ・オン・デマンド方式に適用した場合に、吐出安定性に優れ、しかも耐擦性や耐水性にも優れ、色滲みやカラーブリードのない高精細な画像を提供することができる。

以上、本発明を特定の態様に沿って説明したが、発明の趣旨を損なわない態様は本発明の範囲に含まれる。

請求の範囲

1. 有機溶媒として、常温常圧下で液体のジエチレングリコール化合物と常温常圧下で液体のジプロピレングリコール化合物との混合物を含み、前記ジエチレングリコール化合物と前記ジプロピレングリコール化合物との重量混合比が20:80~80:20の範囲であることを特徴とする、インクジェット記録用油性インク組成物。

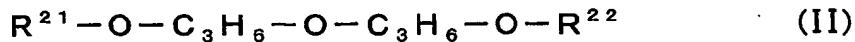
2. 前記ジエチレングリコール化合物が、一般式(I) :



(式中、R¹¹及びR¹²は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1~4のアルキル基、又はR¹³CO基であり、R¹³は炭素数1~4のアルキル基である)
で表されるジエチレングリコール化合物である、請求項1記載の油性インク組成物。

3. 前記ジエチレングリコール化合物が、ジエチレングリコールジエチルエーテルである、請求項2記載の油性インク組成物。

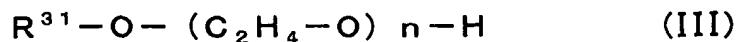
4. 前記ジプロピレングリコール化合物が、一般式(II) :



(式中、R²¹及びR²²は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1~4のアルキル基、又はR²³CO基であり、R²³は炭素数1~4のアルキル基である)
で表されるジプロピレングリコール化合物である、請求項1~3のいずれか一項に記載の油性インク組成物。

5. 前記ジプロピレングリコール化合物が、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルである、請求項4記載の油性インク組成物。

6. 常温常圧下で液体であり、一般式(III) :



(式中、R³¹は、炭素数1~6のアルキル基であり、nは、3~6の整数である)

で表されるポリエチレングリコールモノエーテル化合物を更に含む、請求項1~5のいずれか一項に記載のインクジェット記録用油性インク組成物。

7. 前記ポリエチレングリコールモノエーテル化合物が、トリエチレングリコールモノエーテル化合物である、請求項 6 記載の油性インク組成物。
8. 前記ポリエチレングリコールモノエーテル化合物が、 n が 4 ~ 6 の一般式 (III) で表されるポリエチレングリコールモノエーテル化合物の混合物である、請求項 6 記載の油性インク組成物。
9. 前記ジエチレングリコール化合物 30 ~ 50 重量部、前記ジプロピレングリコール化合物 30 ~ 50 重量部、及び前記ポリエチレングリコールモノエーテル化合物 10 ~ 30 重量部を含む、請求項 6 ~ 8 のいずれか一項に記載の油性インク組成物。
10. 色材の含有量が、インク組成物全体の重量に対して 0.5 ~ 2.5 重量% である請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の油性インク組成物。
11. 色材として顔料を含む、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の油性インク組成物。
12. 機インク処理された吐出ノズル表面を有するインクジェット記録用プリンタヘッドから、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の油性インク組成物を吐出させることを特徴とする、インクジェット記録方法。

1 / 2

FIG. 1

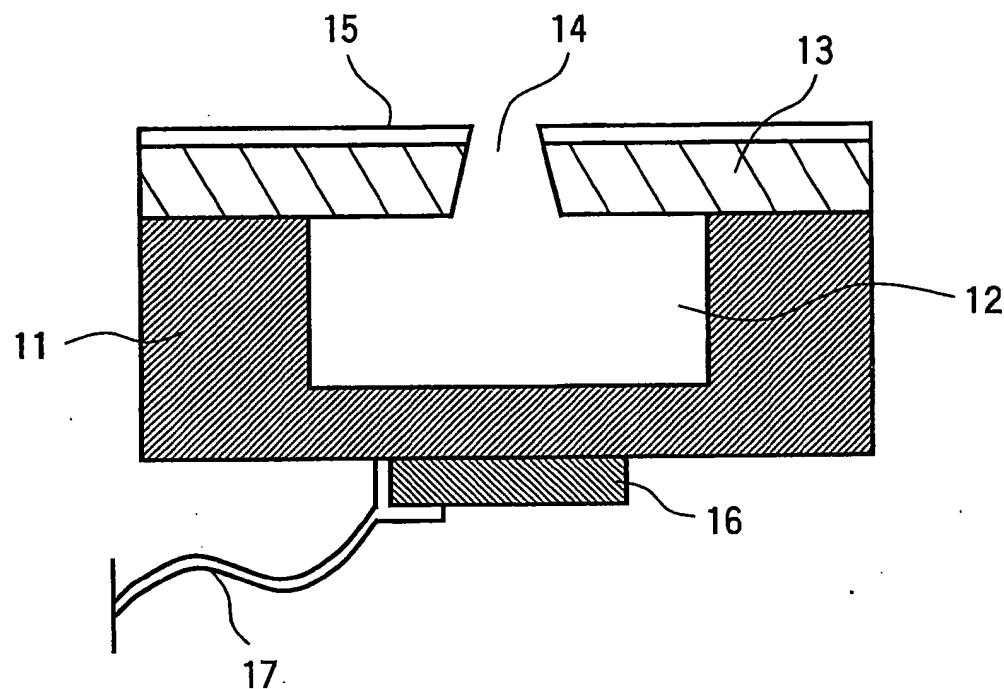
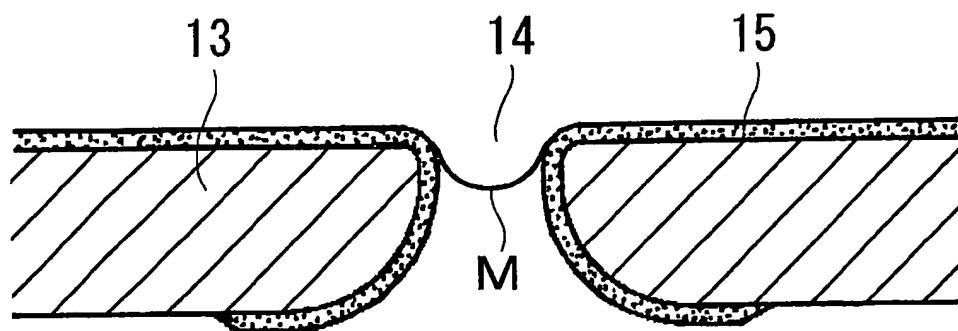


FIG. 2



2/2

FIG. 3

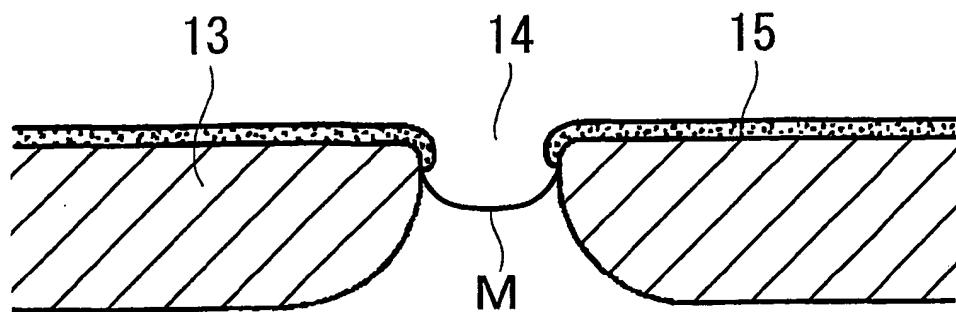
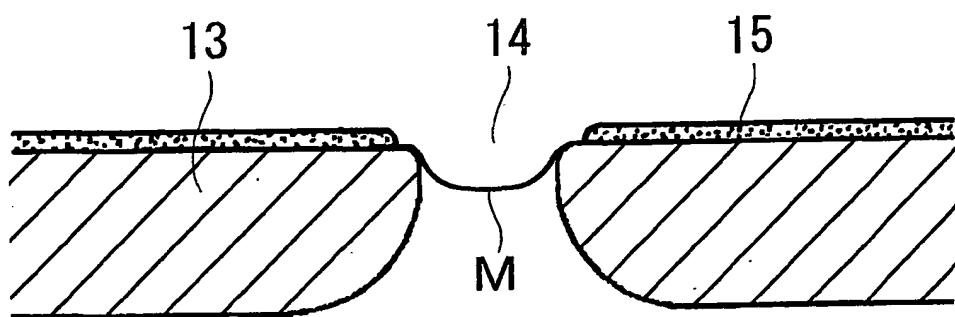


FIG. 4



A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTERInt.Cl⁷ C09D11/00, B41M5/00, B41J2/01

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C09D11/00-13/00, B41M5/00-5/40, B41J2/00-2/015

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | | |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1922-1996 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2001 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2001 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2001 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI (DIALOG)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | JP, 2000-345082, A (Seiko Epson Corp.), 12 December, 2000 (12.12.00), Claims; Par. Nos. [0029], [0039], [0043] (Family: none) | 1-12 |
| A | US, 5980624, A (Mitsubishi Pencil K.K.), 09 November, 1999 (09.11.99), Column 3, lines 14 to 30; Examples 1, 2, 4, 5, 6 & JP 10-120962 A | 1-12 |
| A | EP, 649888, A2 (Seiko Epson Corp.), 26 April, 1995 (26.04.95), Page 3, lines 22 to 35; Examples A8, B8 & JP 8-113739 A | 1-12 |
| A | EP, 386349, A1 (AM International Inc.), 12 September, 1990 (12.09.90), Claims; column 4, lines 22 to 30 & JP 2-248474 A | 1-12 |

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

| | |
|--|--|
| * Special categories of cited documents: | |
| "A" | document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance |
| "E" | earlier document but published on or after the international filing date |
| "L" | document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) |
| "O" | document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means |
| "P" | document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed |
| "T" | later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention |
| "X" | document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone |
| "Y" | document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "&" | document member of the same patent family |

Date of the actual completion of the international search
29 March, 2002 (29.03.02)Date of mailing of the international search report
09 April, 2002 (09.04.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | US, 5863371, A (Seiko Epson Corp.), 26 January, 1999 (26.01.99), Claims; Figs. 1, 4 & JP 6-246921 A | 12 |
| P,A | JP, 2001-098204, A (Mitsubishi Pencil Co., Ltd.), 10 April, 2001 (10.04.01), Claims; Par. Nos. [0013], [0028] to [0034] (Family: none) | 1-12 |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' C09D11/00, B41M5/00, B41J2/01

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' C09D11/00-13/00, B41M5/00-5/40, B41J2/00-2/015

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2001年

日本国登録実用新案公報 1994-2001年

日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
WPI (DIALOG)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| A | JP 2000-345082 A (セイコーホーリング株式会社) 2000. 12. 12, 【特許請求の範囲】 , 【0029】 , 【0039】 , 【0043】 (ファミリーなし) | 1-12 |
| A | US 5980624 A (Mitsubishi Pencil Kabushiki Kaisha) 1999. 11. 09, 第 3欄第14行-第30行, Example 1, 2, 4, 5, 6 & JP 10-120962 A | 1-12 |

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29. 03. 02

国際調査報告の発送日

09.04.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

井上 千弥子

(印)

(印)

4V 3133

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

| C(続き) 関連すると認められる文献 | | 関連する 請求の範囲の番号 |
|--------------------|---|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | |
| A | EP 649888 A2 (SEIKO EPSON CORPORATION) 1995. 04. 26, 第3頁第22行-第35行, Example A8, B8 & JP 8-113739 A | 1-12 |
| A | EP 386349 A1 (AM INTERNATIONAL INCORPORATED) 1990. 09. 12, Claims, 第4欄第22行-第30行 & JP 2-248474 A | 1-12 |
| A | US 5863371 A (Seiko Epson Corporation) 1999. 01. 26, Claims, Fig 1, 4 & JP 6-246921 A | 12 |
| PA | JP 2001-098204 A (三菱鉛筆株式会社) 2001. 04. 10, 【特許請求の範囲】，【0013】，【0028】-【0034】(ファミリーなし) | 1-12 |